

環境評価のための新しい 微生物的インディケーター

—硫黄の同位体地球化学—

山中寿朗

筑波大学地球科学専攻
(日本学術振興会特別研究員)

1. はじめに

硫黄は自然界において多彩な化学形態を取り、様々な環境に分布する元素である。+6から-2までの広い範囲の酸化数を取り、最も酸化された状態の硫酸 (SO_4^{2-})、そして、最も還元された状態の硫化水素 (H_2S) はともに自然界に広く分布している。また、硫黄は生物、特に高等生物にとって必須な元素であり、シスチン、システインおよびメチオニンなどの含硫構成アミノ酸として、タンパク質の生理活性の発現に不可欠な高次構造の維持に深く関係している。さらに硫黄は、化学合成(独立栄養)細菌のエネルギー源としても利用されている。1970年代後半に太陽光の届かない深海海底の熱水噴出孔、すなわちマグマで熱せられた海底下の海水が勢いよく噴出する場所において、多量の生物群集が発見された際、これらの特異な生物の生命活動が、人類を含めた哺乳動物にとっては猛毒の硫化水素を使った化学合成系によって支えられているといった事実は人々を驚かせた。また、硫黄同位体比の研究によって、巨大な硫黄鉱床の一部が地質時代の生物活動によって形成された事実も明らかにされ、地球科学および環境科学における硫黄研究の重要性が広く認識されるようになった。

本稿では、これまでの硫黄を用いた地球

科学的研究成果のうち、特に干潟などの低平地環境の解析に利用可能な手法について総括し、低平地環境評価への硫黄の利用を方向付けることを目的としている。そこでまず、自然界における硫黄の分布と同位体組成について概観し、微生物、特にバクテリアがコントロールする硫黄の地球化学的循環について解説を行い、堆積物中の硫黄を環境評価の微生物的インディケーター (microbial indicator: 以下、MBI) として用いた既往の研究を紹介する。なお、硫黄などの軽元素の安定同位体地球化学については近年、日本語の教科書が出版されているので、詳細はそちらを参照されたい¹⁾。

2. 自然界における硫黄の分布

硫黄は地殻を構成する原子のうち酸素と珪素を除けば14番目に多い元素である²⁾。海水においては塩素原子に次いで多い陰イオンは硫酸イオンであり、 SO_4 としておよそ2,700ppm 含まれている。海底堆積物、また、陸上の堆積岩は硫化物、主に黄鉄鉱 (FeS_2) として硫黄を含み、その量は FeS_2 として時に十数%に達する。大気中にもごくわずかであるが硫黄が存在し、火山の噴火および化石燃料の燃焼によって SO_2 ガスが供給されており、近年では SO_2 起源の硫酸とともに海洋生物起源の Dimethyl sulfide

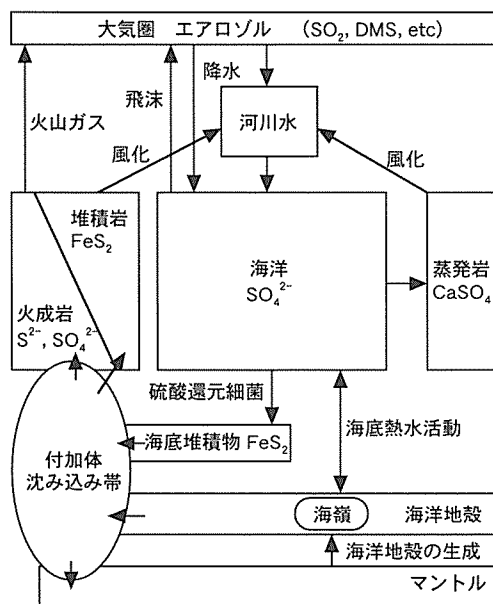


図-1 自然界における硫黄の流れ

(DMS; $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) が海面から風によって飛沫となり酸性雨の原因となっていることも指摘されている³⁾。その他、火山地帯には噴気に伴い元素状硫黄が黄色く析出し、時に大規模な火山性硫黄鉱床をなしている。これらの各環境の硫黄は降水や風化、プレートテクトニクスによる地殻の消費・再生のプロセスを経て地球規模の循環が起こっている(図-1)。さらに、硫黄は必須元素としてヒトを含めた生体中で5番目に多い元素であり、生物体も硫黄のリザーバーの一つになっているといえる。

3. バクテリアによるイオウサイクル

自然界、特に地球表層において硫黄の分布を規制しているのは、実は主に生物活動である⁴⁾。もちろん、火山活動や海底熱水活動といった非生物的な硫黄の供給源、除去源は存在するが、海水中の硫酸を堆積物中に硫化物として固定する、水圏から地圏への硫黄の移動を主に担っているのは硫酸

還元細菌と呼ばれるバクテリアであるといえる。硫酸還元細菌は強い還元的な環境下で海水中の硫酸を酸化剤として有機物を酸化分解し、その過程で得られるエネルギーを用いる従属栄養バクテリアである。硫酸還元細菌は有機物を酸化する過程で硫酸を硫化物へ還元し、硫化水素として環境中へ排出する。硫化水素は多くの生物にとって呼吸を阻害する毒である。実際、硫酸還元細菌も高濃度の硫化水素存在下ではその活動が抑制されるが、還元的な堆積物中には多くの二価鉄イオンが存在するため、硫化水素は硫化鉄となって沈殿し、その毒性を弱める。一部の硫化鉄は最終的にさらに安定な黄鉄鉱へ鉱化し、堆積物中に固定される。しかし、大部分の硫化鉄および硫化水素は硫黄酸化細菌によって生物学的もしくは非生物的に酸化され、再び硫酸となり、微生物的イオウサイクルの環が完結する⁵⁾。通常、硫化物の酸化は段階的に行われ、多くの中間酸化物が現れる。その為、硫酸還元細菌と異なり、硫黄細菌は様々な種類が生息していて、それぞれ利用できる硫黄の化学形態(酸化数など)が異なる。例えば、硫化物酸化細菌が元素状硫黄を排出し、硫黄酸化細菌がチオ硫酸を排出し、次いでチオ硫酸酸化細菌が硫酸を排出するといった具合である。堆積環境における微生物的イオウサイクルの様子を図-2に示す。

4. 硫黄の同位体組成

硫黄には原子量が32のものとそれよりわずかに重い原子量33, 34, 36の同位体が存在する。その自然存在比は原子量32の硫黄が95.02%を占め、原子量34の硫黄が約4.21%と、この2つで99.23%を占める。原子量33と36の硫黄はそれぞれ0.75%および0.02%にすぎない。そこで、硫黄同位体比は標準試料(Canyon Diablo 隕鉄中のトロイライト)の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比 $[(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{STD}}]$ に対

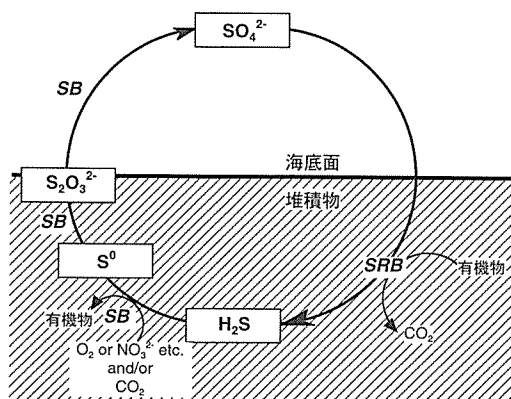


図-2 堆積物中における微生物的イオウサイクルの様子

硫酸還元細菌 (SRB) は有機物を電子供与体として硫酸を還元し、有機物を無機化する。硫黄細菌 (SB) は酸素もしくは嫌気環境では硝酸や二酸化マンガン電子受容体として硫化水素や硫黄を酸化し、エネルギーを得る。硫黄細菌の一部はこの過程で二酸化炭素を用いて化学合成を行い、独立栄養的に生育する。

する試料の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比 $[(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}]$ の千分率偏差(‰, パーミル)によって表し、以下のように定義される。

$$\delta^{34}\text{S} = [(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{STD}} - 1] \times 1000 (\text{‰}) \quad (1)$$

この式から求められた様々な環境の硫黄化合物の $\delta^{34}\text{S}$ 値を図-3に示す。この図から明らかなように、海水硫酸は比較的狭い範囲の大きな値を持ち、逆に堆積岩中の硫化物は幅広い値を取るが、海水硫酸に比べ極めて小さな値を示すことが分かる。約35億年前の太古の海に溶けていた当時の海水硫酸の硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}$)は地殻の平均組成の0に近く⁶⁾、約23億年前に硫酸還元細菌が地球上に出現し、堆積岩中に硫酸還元細菌由来の硫化物が次第に固定されるようになり始めると、徐々に大きくなったことが知られている⁷⁾。これは前章で説明した硫酸還元細菌による硫酸の硫化物への変換の過程で大きな同位体の分別が起こることに起因している。詳しくは次章で解説する。

5. バクテリアによる硫黄同位体の分別

同位体分別とは、物質が化学反応する際や状態を変化させる際に変化した物質中の元素の同位体組成と変化せずに残った元素の同位体組成が変化する場合をさす。バクテリアによる同位体分別とは、バクテリアがある原子を取り込み、生体物質として、状態を変化させる過程でエネルギーを得る際に、特定の同位体を優先的に利用するような場合をさす。この結果、生体中に特定の同位体が濃集したり、排出される物質の同位体組成が変化する。これを生物による同位体効果と呼ぶ。通常同位体分別は、わずかでも軽い元素(同位体)の方が重いものより、より早く反応すると言った反応速度論が支配する物理化学現象であり、常温常圧下の環境で起こる非生物的化学反応では検出できるほどの同位体分別は起こらない。しかし、微生物が関与した場合、大変大きな同位体分別が起こる。硫黄については、硫酸還元細菌による還元過程で起こる同位体分別は大変大きく、一段階で-20‰を越える⁸⁾。逆に生物過程を含めて硫化物などが酸化される過程ではほとんど同位体分別が起こらないと考えられており、通常無視される。硫黄安定同位体地球化学を理解するには、硫酸還元細菌による同位体分別を理解すれば、通常はことが足りると言える。

硫酸還元細菌の同位体効果も温度もしくは活性の高さによって大きく変化する反応速度論的な側面をもつ⁸⁾。気温が高い環境では、硫酸還元速度が促進され、同位体効果は小さくなる。また、富栄養化し嫌気的な環境でも硫酸還元細菌の活性は高くなり、同位体効果が減少する。逆に、活性が低く、温度も低い環境では、同位体効果は極めて大きくなり、-30~-50‰を越える。その他、硫酸還元細菌の同位体効果を規制する

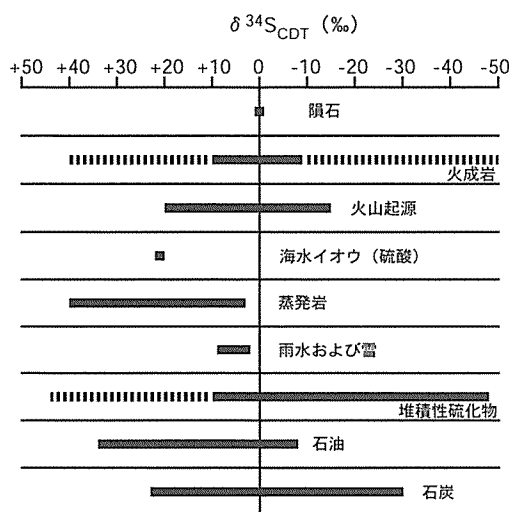


図-3 硫黄化合物の硫黄同位体組成の分布²¹⁾
Canyon Diablo 隕鉄中トロイライトの硫黄同位体比に対する千分率偏差によって表された硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$ 値)。破線部は報告されているが希なもの。

要因としては、例えば、淡水環境のように硫酸濃度が低い場合は、硫酸の硫黄同位体比に依存する。すなわち、硫酸の大部分を還元した場合、硫化物の硫黄同位体比は硫酸の同位体比に収斂せざるを得ない（図-4）。また、干潟などの環境では硫酸還元と硫化物酸化のバクテリアイオウサイクルによって、結果的に堆積物中に固定される硫化物の硫黄同位体比は硫酸還元細菌による一段階での硫黄同位体分別効果の幅を超えて大きくなり、おおむね硫酸と硫化物の硫黄同位体比の差は $-40 \sim -50\%$ に達している⁹⁾。しかし、富栄養化し強還元的な内湾的環境では、硫化物の酸化は抑制され、かつ、硫酸還元細菌の活動が活発になることで同位体分別効果が小さくなり、結果的に現れる硫酸と硫化物の硫黄同位体比の差は高々 $-20 \sim -40\%$ に押さえられる。これらのことを理解しておけば、環境試料中の硫黄同位体比を MBI としてその場の環境を推定することができる。これは、特に地質試料（岩石やボーリングコア試料）を研究する際に有効な MBI である。

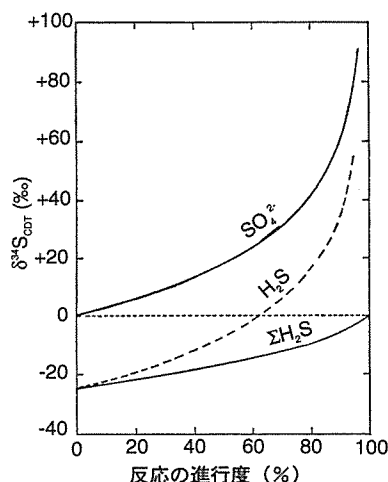


図-4 閉鎖系における硫酸還元細菌の同位体効果の時間変化²²⁾

SO_4^{2-} から H_2S 還元による硫黄同位体組成変化。 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ は発生した全硫化水素に対する値を示し、 H_2S の値は各進行度において発生する H_2S の硫黄同位体組成。

6. 堆積物および岩石中の硫黄を用いた地球科学・環境科学的研究の実例

(1) 硫酸酸性塩土壌およびコンクリートの腐食

堆積物中では堆積物粒子の間を間隙水として海水が満たしているに過ぎず、主たる硫黄は海水硫酸ではなく硫化物であることが多い。この傾向は泥などの粒子の小さな堆積物ほど顕著である。

航路の深さ維持のために堆積物をさらったその堆積物の捨て場や、海水の影響下にある灌漑水路の堆積物を掘り上げ風雨にさらした状態（酸素の多い環境）にすると、堆積物中の硫化物は硫黄細菌の活動によって、急速に酸化され硫酸を生じる。また、干潟を人工的に農地の造成のために干拓する場合も同様に、それまで還元的に保たれていた干潟堆積物が空気に直接さらされるようになって硫化物の酸化が進み、土壌が強く硫酸酸性化される（強酸性土の生成）¹⁰⁾。これらの硫酸が硫酸還元細菌によって硫化物として固定された硫黄に由来す

ることは自明であるが、硫黄同位体比を測定すれば証明できる。これらの硫酸酸性化した堆積物は年に数回以上耕しながら風雨にさらし、排水を整えれば数年のうちに硫酸は問題とならないレベルにまで減少し、通常の耕作に用いることができるようになる¹¹⁾。

もう一つ人間活動と密接に関連した事例として、コンクリート腐食の問題があげられる。生物活動に起因したコンクリート腐食の研究の歴史は古く、19世紀末までさかのぼることができる。当時、ロサンゼルス of 地下下水道の硫酸による腐食が問題化しており、バクテリアイオウサイクルが硫酸の部分的濃集に寄与していることが明らかにされた¹²⁾。硫酸還元細菌は下水中の有機物を使ってわずかに存在する硫酸を還元し、硫化水素を排出する。発生した硫化水素は気化し、下水管の水面や、水と接しない管壁の上面で硫黄細菌によって硫酸へと酸化され、コンクリートを腐食していた。現在は、下水道管を完全に排水で満たして硫化水素が酸化しない環境に保つことで配水管コンクリートの腐食を防いでいる。

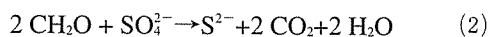
硫酸によるコンクリートの腐食は都市の下水管だけの問題ではない。もう一つの顕著な例は、黄鉄鉱を多量に含んだ岩石や堆積物の上にコンクリートの基礎を置いた場合である。建造物がない状態では黄鉄鉱の風化によって生じた硫酸は雨によって洗脱され、問題にはなりにくいが、建造物をその上に築き、床下のような半閉鎖的な環境が生じると大きな問題を引き起こす¹³⁾。雨水の浸透などで黄鉄鉱が酸化され生じた遊離の硫酸は、地表ににじみ出てくるが、床下では雨水によって洗脱されることがないため、水分のみは蒸発し、反対に飽和蒸気圧の極めて低い（不揮発性酸である）硫酸が結果的に地面に濃縮することになる。構造物床下の地面はこの過程の繰り返しによって徐々に硫酸酸性化が進行し、ついには

コンクリートの基礎が腐食され、構造物全体が歪むことになる。このような事例は、実際1980年代、宮崎市周辺の大規模住宅建造に際して生じ、地域の社会問題となった。

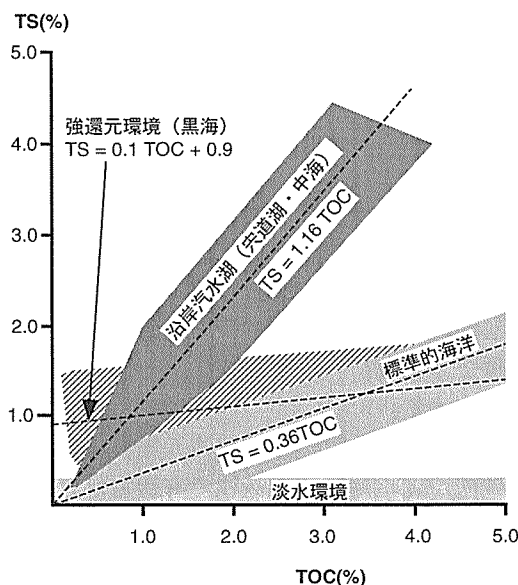
(2) 堆積物中の硫黄濃度と有機炭素濃度が語る堆積環境と生物生産量

前節では比較的身近に起こる硫黄の関連した現象を扱った。本節では硫黄を用いて過去の環境について研究する方法について紹介する。

これまで、漠然と硫酸還元細菌によって硫酸が硫化物になる過程で有機物が分解されることを述べてきた。しかし、このことを化学反応式によって一般化すると、次のような式で表すことができる¹⁴⁾。



この式から、ある量の有機物が硫酸還元細菌によって分解されると、それに応じた硫化物が堆積物中にもたらされることになる。また、硫酸還元細菌の活性は有機物量と関係していると考えられることから、有機物量、すなわち、炭素量が増えれば、それに応じて固定される硫黄量も増加すると考えられる¹⁴⁾。この有機炭素量 (TOC) と固定される硫化物量 (TS) との間には同一環境中では極めて良い相関関係が成立している (図-5)。例えば、海洋環境では $\text{TS}=0.36\text{TOC}$ といった直線上にほぼ沿った値を示し、強還元 (Euxinic) 環境である黒海の堆積物についても TOC と TS の間に相関が見いだされている¹⁴⁾。ボーリングコアを用いた宍道湖や中海といった汽水湖試料では $\text{TS}=1.16\text{TOC}$ といった直線に沿ったものとなることが報告されている¹⁵⁾。さらに、スペイン南西部の河口に位置する干潟とそれに続く塩性湿地 (salt marsh) の広範囲から試料を採取して行われた研究では、C/S 比を MBI としてさらに詳細に環境が分類できることが報告されている¹⁶⁾。



図－5 TOC vs. TS ダイアグラム¹⁵⁾

標準的海洋、黒海、淡水、汽水湖の環境を示してある。この図から、TSが1%以下の堆積物はいずれの環境のものか判断することが難しいといった問題もある。

ただし、淡水環境の場合は硫酸濃度が低いので硫黄量はすぐ頭打ちになり、有機炭素と堆積硫化物の間の相関は消失する。C/S比はMBIとして一種の塩分濃度の指標として利用できると思われるに至っている。

さらに、TSとTOC間の傾きが分かれば、堆積物中の硫黄の量から硫酸還元によって消費された有機炭素量を見積もることができ、堆積時の有機物量を推定することも可能である¹⁵⁾。すなわち、堆積物中の硫黄濃度は堆積環境を示すMBIとしてだけではなく、生物生産量のMBIとしても有効である。これまで、氷河期および間氷期における生物の生産性を窒素同位体から見積もる数々のモデルが提唱されている¹⁾。これらのモデルは太平洋など海洋における植物プランクトンの生産性が議論の対象となっており、干潟や内湾といった環境における生物生産性を示す指標としては現在のモデルでは有効ではない。C/S比などのMBIから新たな生物生産性のモデルを構築することで、窒素やその他の同位体を用いた新

たな生物生産性の定量モデルが構築できるかも知れない。

(3) 硫黄同位体が語る地球環境変遷の歴史

恐竜の絶滅に代表される中生代から新生代への時代の変わり目は極めて多量の生物の絶滅によって決定されている。今日では、中生代の終わりに巨大隕石が地球へ衝突したことが、生物大量絶滅の原因ではないかと言われている。生物の大量絶滅は一時的に地球上の生物量（バイオマス）を低下させ、生物によって駆動されていた様々な物質循環の環を断ち切ったと考えられる。上記で解説したバクテリアイオウサイクルもまた大量絶滅の影響を受けたものと考えられる。すなわち、海底への有機物の供給が一時的に極端に増大し、硫酸還元細菌による硫酸還元が著しく活性化されたことが推定される。この過程のもと、梶原 (1992)¹⁷⁾ は中生代－新生代境界（白亜紀－第三紀境界、略してK/T境界と呼ばれる）の連続した地層中の硫化物硫黄同位体組成を測定し、K/T境界に何が起こったかを明快に説明している。Kajiwa & Kaiho (1992)¹⁸⁾ は、北海道東部でK/T境界をまたぐ連続したシルト岩の地層（川流布セクション）中の硫化物（黄鉄鉱）硫黄同位体組成を測定し、まさしくK/T境界において硫黄同位体比が急激にプラス方向へ大きくシフトすることを見いだした。変化の幅はおおよそ20%に達し、マグマ起源硫黄の硫黄同位体比に近づくものであった（ $\delta^3S = -13.3 \sim -2.0$ ‰）。この変化は、多量の有機物の微生物分解によって海洋が強還元化、すなわち無酸素化し、上記の硫酸還元に引き続く硫黄細菌による酸化の経路が断ち切られたことで説明できる。さらに、硫黄同位体比がK/T境界以前の水準に戻るまで少なくとも60万年といった期間が見積もられ、強還元状態は発生から約7万年の間続いたと推定されている。

以上のように硫黄同位体組成を MBI として使うことによって海洋環境の推定、特に溶存酸素量の MBI となりうる事が明らかとなった。

(4) 干潟の生物は何を食べているか：

食物生態解明のための硫黄同位体比の利用

海棲生物は通常、生体構成分子としての硫黄を海水中の硫酸もしくはその餌となる生物や有機物などに依存している。その為、植物プランクトンの生息する表層海水中の生物は、植物プランクトンが海水硫酸の硫黄を同化することから、生体硫黄の同位体比は海水硫酸に極めて近い。

一方、干潟堆積物中では先に述べたように環境中は軽い硫黄同位体比を示す硫化物に占められている。これは、硫酸還元細菌によって排出された同位体的に軽い ($\delta^{34}\text{S}$ 値の低い) 硫化物が存在しているためである。

干潟堆積物中には二枚貝をはじめとして多くの生物が生息している。これらの底生生物は重い海水硫酸と軽い硫化物のうち、どちらの硫黄を同化しているのだろうか。この答えは最近出版された一連の論文^{19)~23)}で明らかになりつつある。これらの成果を見てみると、意外なことに、堆積物中に生息する多くの底生生物は表層海水に生息する生物と似通った同位体比を示すことが分かった。結局彼らは堆積物食を含む多様な食性を示しつつも、もとをたどれば植物プランクトンの一次生産に大きく依存しているためであろう。これらの論文は同時に、ごく少数ながら、海水硫酸の硫黄同位体比とかけ離れた値をもつ生物が干潟に確かに存在することも明らかにした。

以上のように、硫黄同位体比は、解剖学的な観察や、野外での観測における知見だけでは明らかにできなかった底生生物の食性生態に、より客観的な指標を与えることができる。生物体中の硫黄同位体組成の測定は、生物を介した物質の流れをより詳し

く評価する MBI として、生態学的研究にも大きく貢献していくだろう。

7. おわりに

前章では、地球科学および環境科学的な 2 つの事例、すなわち、C/S 比および硫黄同位体組成を用いた堆積環境の推定について述べた。C/S 比は、塩分濃度および生物生産量の MBI として、また、硫黄同位体組成は溶存酸素濃度および硫黄の起源に関する MBI としてそれぞれ独立した情報を与える。しかしながら、C/S 比と硫黄同位体組成とを同時に議論した論文は少ない。そこで、両者を利用して環境を積極的に評価しようといった試みはこれから進められていくべき学際的研究課題であるといえる。また近年、干潟などの低平地環境の生物の多様性といった生態学および水質浄化といった環境科学的側面における重要性が強く指摘され、低平地環境の進化についてより詳細な議論が要求されるようになった。生物の生産性や生態を十分に理解し、内湾や干潟環境を代表する新たな物質循環モデルの構築によって、地球環境のより厳密な理解および評価ができるようになるものと期待されている。硫黄などの MBI を用いた地球科学的・環境科学的研究手法はこれらの要求に多分に応える可能性を秘めているといえる。

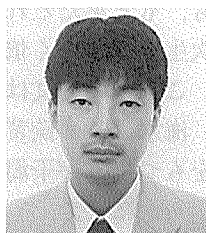
謝辞

本稿を書くにあたり、干潟環境および生物生態について日頃多くのご教示を頂き、また、本稿を査読いただいた、岩手大学農学部溝田智俊教授および九州大学大学院理学研究科の下山正一博士に御礼申し上げます。また、本稿を本誌に掲載することをお勧めいただいた、佐賀大学低平地防災研究センターの日野剛徳博士に記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 酒井均・松久幸敬：安定同位体地球化学。東京大学出版会，東京，403p, 1996
- 2) Mason, B. and Moore, C. B. : Principles of Geochemistry, 4th ed., Wiley, New York, pp.46-47 and 176-177, 1982. 日本語訳（ただし第三版），松井義人・一国雅巳，訳：一般地球化学。岩波書店，東京，pp. 278 - 280, 1970.
- 3) Steudler, P. A. and Peterson, B. J. : Contribution of gaseous sulphur from salt marshes to the global sulphur cycle, *Nature*, Vol.311, pp.455-457, 1984. さらに，解説として，三崎方郎：微粒子が気候をかえる，中公新書1061，中央公論社，1992.
- 4) Holser, W. T., Schidlowski, M., Mackenzie, F. T. and Maynard, J. B. : Geochemical cycles of carbon and sulfur, In C. B. Gregor et al. eds., *Chemical cycles in the evolution of the earth*, John Wiley and Sons, pp.105-173, 1988. ; Berner, R. A. and Raiswell, R. : Burial of Organic Carbon and Pyrite Sulfur in Sediments over Phanerozoic Time : a new Theory, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.47, pp.855-862, 1983.
- 5) Jørgensen, B. B. : A Thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, Vol.249, pp.152-154, 1990.
- 6) Strauss, H. : The sulfur isotope record of Precambrian sulfates : new data and a critical evaluation of the existing record, *Precamb. Res.*, Vol.63, pp.225-246, 1993.
- 7) Cameron, E. M. and Hattori, K. : Archean sulphur cycle : Evidence from sulphate minerals and isotopically fractionated sulfides in Superior Province, Canada, *Chem. Geol.*, Vol.65, pp.341-358, 1987.
- 8) Kaplan, I. R. and Rittenberg, S. C. : Microbiological fractionation of sulfur isotopes, *J. General Microbiol.*, Vol.34, pp.195-212, 1964.
- 9) Kajiwar, Y. : The potential contribution of biologically-controlled sulfur sources to ore genesis, *Annual Report of Institute of Geoscience, University of Tsukuba*, Vol.15, pp.96-101, 1989.
- 10) Zuur, A. J. : Drainage and reclamation of lakes and of the Zuiderzee, *Soil Sci.*, Vol.74, pp.75-89, 1952.
- 11) 川崎弘：我が国の酸性硫酸塩土壌の分布と対策，*農業技術*，Vol.44, pp.409-414, 1989.
- 12) Parker, C. D. : The corrosion of concrete, 2. The function of *Thiobacillus concretivorus* (nov. spec.) in the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing sulfide, *Austral. J. Exp. Biol.*, Vol. 23, pp.91-98, 1945.
- 13) 高谷精二：宮崎市近郊家屋の東石崩壊の実態(1)，*南九州大学園芸学部研究報告*，Vol. 12, pp.31-39, 1982.
- 14) Berner, R. A. : Sedimentary pyrite formation : An update, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.48, pp.605-615, 1984.
- 15) Sampei, Y., Matsumoto, E., Kamei, T. and Tokuoka, T. : Sulfur and organic carbon relationship in sediments from coastal brackish lakes in the Shimane peninsula district, southwest Japan, *Geochem. J.*, Vol.31, pp.245-262, 1997.
- 16) Borrege, J., Lopez, M., Pendon, J. G. and Morales, J. A. : C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel river-mouth, s.w. Spain, *J. Coastal. Res.*, Vol.14, pp.1276-1283, 1998.
- 17) 梶原良道：硫黄の同位体比は語る－K/T 境界の海洋環境異変－，*地質ニュース*458号，pp.6-15, 1992.
- 18) Kajiwar, Y. and Kaiho, K. : Sulfur isotopic data from the Cretaceous/Tertiary boundary sediments in the eastern Hokkaido, Japan, *Ann. Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba*, vol.17, pp.69-73, 1991.
- 19) Yamanaka, T., Murai, T. and Chiba, H. : Isotopic fractionation of sulfur in microzones of tidal flat sediments, *Geochem. J.*, Vol.33, pp.89-99, 1999.
- 20) Mizota, C., Shimoyama, S. and Yamanaka, T. : An isotopic characterization of sulfur uptake by benthic animals from Tsuyazaki Inlet, Northern Kyushu, Japan, *Benthos Res.*, Vol.54, pp.81-85, 1999.
- 21) Yamanaka, T., Shimoyama, S. and Mizota, C. : An Evaluation of Source Sulfur in Soft Tissues of Marine and Freshwater Benthic Animals from Japan Using Stable Isotope Analysis, *Benthos Res.*, vol. 55, pp.17-22, 2000.
- 22) Thode, H. G. : Sulfur isotopes in nature and the environment : An overview, In Krouse, H. R. and Grinenko, V. A. eds., *SCOPE 43 Stable Isotopes : Natural and Anthropogenic sulphur in the environment*, John Wiley and Sons, Chichester, pp.7-26, 1988.
- 23) 立見辰雄：現代鉱床学の基礎，東京大学出版会，東京，257p, 1980.

著者略歴



山中 寿朗

(やまなか としろう)

- 1994年 九州大学理学部地質学科卒業
- 1999年 九州大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻博士課程修了 博士（理学）
- 1999年 九州大学ベンチャービジネスラボラトリー COE 研究員
- 2000年 日本学術振興会 特別研究員